

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ И $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2016 С. Ю. Турищев¹, Д. А. Коюда¹, В. А. Терехов¹, Е. В. Парина¹, Д. Н. Нестеров¹,
Д. А. Грачев², И. А. Карабанова², А. В. Ершов², А. И. Машин², Э. П. Домашевская¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23,

603950 Нижний Новгород, Россия

e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 10.11.2016 г.

Аннотация. В работе представлены результаты исследований электронного строения и фазового состава многослойных нанопериодических структур $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ синхротронным методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения. Исследованные структуры были подвергнуты температурному отжигу в диапазоне 500—1100 °С с целью формирования наночастиц Si для реализации фотолюминесцентных свойств. Показана заметная перестройка электронно-энергетического спектра, вызванная изменениями в составе поверхностных слоев изученных структур. Обсуждается различный вклад субоксидов кремния и образование нанокристаллов Si в изученных наноструктурах.

Ключевые слова: электронное строение, фазовый состав, синхротронное излучение, XANES, многослойные нанопериодические структуры, нанокристаллы, кремний.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из приоритетных направлений исследований является изучение наноструктур на основе кремния. Наноструктурированный кремний даже при комнатной температуре обладает способностью излучать в видимой области спектра, например, как это было показано для пористого кремния [1]. Фотолюминесцентные свойства также были продемонстрированы для массивов кремниевых наночастиц, сформированных различными способами [например, 2—5]. Это открывает перспективы для использования систем, содержащих светоизлучающие наноструктуры на основе кремния, в создании приборов опто- и нанoeлектроники в рамках кремниевой технологии. Решение вопросов стабильности фазового состава и, соответственно, излучающих свойств, а также эффективного контроля размеров люминесцирующих частиц требует применения новых технологических подходов для формирования систем, содержащих нанокристаллы кремния (nc-Si).

Многослойные нанопериодические структуры (МНС) $a\text{-Si}/\text{диэлектрик}$ или $a\text{-SiO}_x/\text{диэлектрик}$ представляют собой класс объектов, наиболее перспективных с точки зрения контролируемого формирования наноразмерного кремния. Такие структуры обладают целым рядом технологических преимуществ. Во-первых, в процессе отжига слои, содержащие кремний, могут распадаться на зародыши Si в окружающей матрице нанослоя [6—8]. При этом размеры формирующихся наночастиц, упорядоченных (nc-Si), в направлении роста определяются толщиной слоев $a\text{-Si}$ или $a\text{-SiO}_x$ и лимитированы нанослоями иного материала — диэлектрика (ограничивающий слой). Во-вторых, регулирование размера формирующихся кремниевых наночастиц, а также дополнительная возможность задания полной толщины МНС путем вариации количества слоев, содержащих наночастицы кремния, позволяют управлять спектральным положением и интенсивностью фотолюминесценции (ФЛ) системы [9].

Здесь особенно важным является выбор материала диэлектрика, например, SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2

и т. д., что позволяет также регулировать величину эффективной диэлектрической проницаемости наноструктуры как оптической активной среды [8]. В ранее опубликованных работах было показано эффективное образование нанокластеров и нанокристаллов кремния в МНС типа $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ [10] и $a\text{-SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3, 11, 12]. В настоящей работе исследованы структуры, в которых в качестве диэлектрика, разделяющего кремнийсодержащие слои, выступает ZrO_2 . Диоксид циркония является high- k -диэлектриком ($k=25$), обладает высокой электрической прочностью (15—20 МВ/см), широкой запрещенной зоной (5—7 эВ) и считается весьма перспективным в качестве подзатворного диэлектрика в КМОП-нанотранзисторах [13].

Для исследования особенностей процесса формирования многослойных наноструктур и влияния высокотемпературного отжига на проявляемые ими свойства принципиально важно использование неразрушающих методов, чувствительных к составу и структуре образцов, поверхности и границам раздела. К таковым можно отнести методы рентгеновской спектроскопии, в том числе с применением высокоинтенсивного синхротронного излучения, позволяющие изучать системы с отсутствием дальнего порядка в структурной сетке атомов (в отличие от метода рентгеновской дифракции). В работе представлены исследования методом спектроскопии ближней тонкой структуры Si $L_{2,3}$ края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure), чувствительным к локальному окружению атомов заданного сорта (в данном случае кремния) в многослойных нанопериодических структурах $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ или $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$.

Ранее нами была продемонстрирована эффективность применения спектроскопии XANES на примере исследований МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$ в области Si $L_{2,3}$ и К краев поглощения [3, 11, 12]. Было однозначно установлено образование нанокристаллов в изученных светоизлучающих МНС [3]. Настоящая работа посвящена исследованиям синхротронным методом XANES электронного строения и состава поверхностных слоев многослойных нанопериодических структур $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных образцов использовались МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$, полученные путем последовательного осаждения соответствующих материалов методом испарения в вакууме. Для получения МНС из пленок $a\text{-Si}$ и ZrO_2 был использован электронно-лучевой испаритель. Для второ-

го типа структур — из пленок субоксида кремния и ZrO_2 ($a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$), ультратонкие пленки $a\text{-SiO}_x$ получали резистивным испарением из танталовой ячейки Кнудсена, а слои ZrO_2 — методом электронно-лучевого испарения. В качестве исходных материалов для испарения использовались: кремний КЭФ-1/0.1-60, холоднопрессованные таблетки ZrO_2 , а также гранулированный SiO (кремний II оксид, марки ХЧ).

Напыление МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ осуществлялось при давлении остаточной атмосферы равном $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Подложки, в качестве которых использовался кремний марки КЭФ-4.5 (100), предварительно обрабатывались по стандартной жидкостной методике удаления естественного слоя SiO₂. В процессе напыления температура подложек составляла 200 ± 10 °С.

Измерения периодов МНС осуществлялись на малоугловом рентгеновском дифрактометре (МРД) PANalitical x'PertPRO, оснащенный четырехкристалльным монохроматором с пятиосевым гониометром. Измерения проводились в режиме $\theta - 2\theta$ -сканирования на линии CuK_α ($\lambda = 0.154$ нм). Значение периода МНС находилось по угловому положению максимумов дифракции на сверхрешетке и рассчитывалось по формуле Вульфа—Брэгга. Диапазон измеряемых углов составлял $0.1 - 2^\circ$ с шагом 0.003° . С помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 измерялась полная толщина МНС.

Общее число слоев в системах $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ равнялось 34 (17 периодов). Первым слоем на подложке наносился слой ZrO_2 , последним — $a\text{-Si}$. Суммарная толщина МНС (по МИИ-4) — около 190 нм. Для систем $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ общее число слоев равнялось 43 (21.5 периодов). И первым, и последним наносился слой ZrO_2 . Суммарная толщина МНС (по МИИ-4) — около 230 нм (табл. 1).

Для всех структур толщины слоев ZrO_2 были одинаковыми и составляли ~ 2 нм. Толщины слоев $a\text{-Si}$ и $a\text{-SiO}_x$ составляли ~ 8 нм. Обе системы МНС были подвергнуты температурному отжигу в интервале температур от 500 до 1100 °С с шагом в 200 °С в инертной среде в течение получаса с целью формирования массивов нанокристаллов и/или нанокластеров кремния, обладающих эффективными и контролируруемыми, за счет подбора размеров частиц, фотолюминесцентными свойствами в видимой области. Для системы $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ высокотемпературный отжиг может привести к реакции диспропорционирования $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2-x)\text{Si}$ [7, 10], а в кремнийсодержащих слоях системы $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ под действием высоких температур может наблюдаться

кристаллизация наноразмерных слоев *a*-Si и преобразование исходной аморфной структуры в структуру, содержащую nc-Si [14].

Согласно [15] спектр ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) отражает распределение локальной парциальной плотности электронных состояний в зоне проводимости исследуемого слоя поверхности материала. А со-

гласно [16] спектр XANES можно получить путем регистрации полного квантового выхода электронов (TEY — total electron yield) внешнего рентгеновского фотоэффекта. Методически в режиме TEY фото- и оже-электроны регистрируются при помощи канального умножителя либо, как в нашем случае, измеряется ток, возникающий при компенсации выхода электронов с поверхности образца.

Таблица. 1. Геометрические параметры исходных образцов МНС

Обозначение образцов (верхний слой подчеркнут)	Число слоев	Толщина ZrO ₂ , нм	Толщина <i>a</i> -Si (<i>a</i> -SiO _{<i>x</i>}), нм	Общая толщина МНС, нм
<u><i>a</i>-Si</u> /ZrO ₂	34	2	8	~190
<i>a</i> -SiO _{<i>x</i>} / <u>ZrO₂</u>	43	2	8	~230

Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вблизи краев поглощения кремния были получены на синхротроне SRC (Synchrotron Radiation Center) Университета Висконсин — Мэдисон, г. Стоутон, США. Аппаратурное уширение при регистрации L_{2,3} спектров кремния на канале Mark V в ультрамягкой области спектра синхротронного излучения (~100—115 эВ) составляло 0.05 эВ. Вакуум в экспериментальной камере спектрометра ХАВ составлял ~10⁻¹⁰ Торр.

Одним из основных преимуществ в использовании синхротронного излучения, в частности, для возбуждения спектров рентгеновского поглощения является широкий диапазон энергий (длин волн), доступных для эксперимента, что дает возможность варьировать эффективную глубину анализируемого слоя. Так, для исследования специфики локального окружения атомов кремния при регистрации Si L_{2,3} спектров квантового выхода мы получаем информацию о слое поверхности глубиной ~5 нм [17, 18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для удобства приведем данные XANES для эталонных образцов, прежде чем обсуждать и анализировать полученные результаты XANES-спектроскопии многослойных нанопериодических структур *a*-Si/ZrO₂ и *a*-SiO_{*x*}/ZrO₂.

На рис. 1 приведены Si L_{2,3} спектры XANES для монокристаллического кремния (*c*-Si), аморфного кремния (*a*-Si) и термически выращенной пленки SiO₂ толщиной 20 нм и силиката циркония ZrSiO₄ как одного из соединений, образование которого возможно в результате межатомных взаимодействий на гетерограницах сложного состава изучаемых МНС.

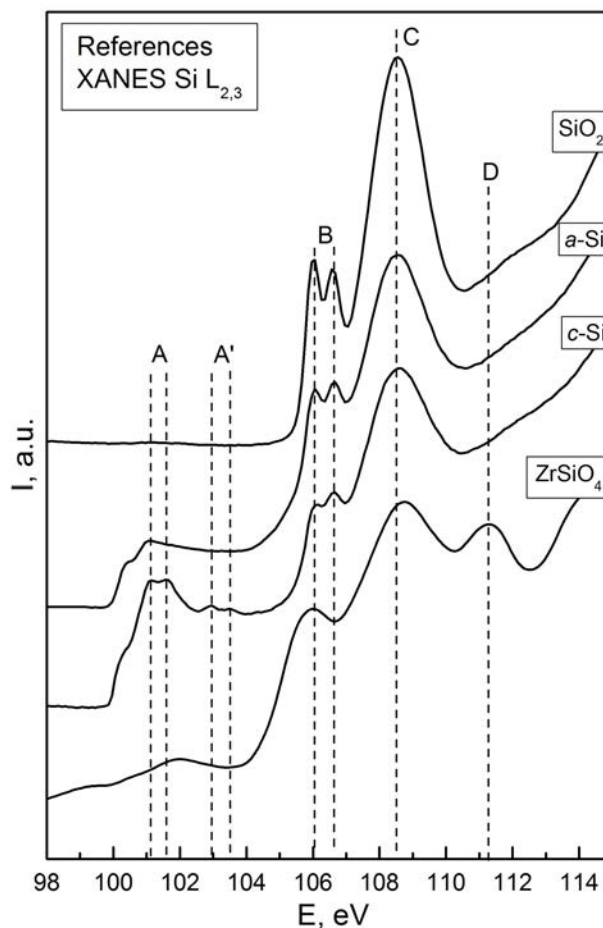


Рис. 1. Si L_{2,3} спектры XANES эталонных образцов монокристаллического кремния (*c*-Si), аморфного кремния (*a*-Si) и термической пленки оксида кремния (SiO₂) толщиной 20 нм, а также спектр коммерческого образца силиката циркония ZrSiO₄

Детально тонкая структура околокраевых спектров рентгеновского поглощения и электроно-

энергетический спектр кремния в зоне проводимости рассмотрены в [19—21]. В целом, для монокристаллического кремния можно наблюдать довольно резкий край с характерной «ступенькой» и два ярко выраженных двойных максимума в диапазоне энергий 101.2—101.7 эВ и 102.2—102.7 эВ. На рис. 1 эти максимумы обозначены как А и А'. Расстояние между двойными пиками каждого из них соответствует спин-орбитальному расщеплению основного $L_{2,3}$ уровня кремния ~0.6 эВ [21]. Более простая структура со «ступенькой» и единственным максимумом А свойственна $Si L_{2,3}$ краю поглощения для образца аморфного кремния [21]. Такая разница между *a*-Si: Н и *c*-Si связана с размытием плотности состояния вблизи дна зоны проводимости в аморфном образце [22]. В дальнейшем область энергий 100—104 эВ $Si L_{2,3}$ спектров XANES будем называть областью края поглощения «элементарного» кремния (максимумы А и А'). При энергиях, больших 104 эВ, спектры имеют схожую структуру с особенностями, соответствующими диоксиду кремния (естественному для эталонов *c*-Si и *a*-Si: Н), — резкий край, который расположен в районе 105.5 эВ, и следующая за ним тонкая структура [18, 23] (рис. 1). Обозначим характерную тонкую структуру края SiO_2 с расщепленным пиком как В (~106 эВ) и основным одичным максимумом как С (~108.5 эВ).

Формирование возбужденных состояний в ультрамягких спектрах края рентгеновского поглощения SiO_2 происходит, главным образом, внутри тетраэдра SiO_4 — главного элемента структуры диоксида кремния [24]. Некоторые различия в тонкой структуре особенностей спектра квантового выхода в области SiO_2 заметны для дублета при 106 эВ молекулярной орбитали σ^*a_1 . Тонкая структура этого дублета гораздо лучше выражена для более плотного, с точки зрения упаковки тетраэдров SiO_4 , термического оксида кремния 20 нм пленки SiO_2 , чем для естественного SiO_2 , покрывавшего *c*-Si и *a*-Si.

Учитывая вероятное формирование силикатов циркония в изучаемых системах [25] на том же рисунке приведен $Si L_{2,3}$ спектр XANES коммерческого силиката циркония $ZrSiO_4$ [26]. Заметно существенное отличие в распределении локальной парциальной плотности электронных состояний данного соединения от объектов, содержащих лишь атомы кремния и кислорода. Так в спектре квантового выхода силиката циркония отсутствует расщепление спектральной особенности В, наблюдавшейся для всех остальных эталонных образцов, и появляется пик D в районе 111 эВ, что позволит достаточно однозначно выявить образования $ZrSiO_4$ по тонкой структуре спектров XANES (табл. 2).

Таблица 2. Энергетические положения основных спектральных особенностей эталонных образцов SiO_2 , *a*-Si, *c*-Si и $ZrSiO_4$

	А	А'	В	С	Д
SiO_2	–	–	106.0	108.5	–
<i>a</i> -Si	101.1	–	106.0	108.5	–
<i>c</i> -Si	101.1	102.9	106.0	108.5	–
$ZrSiO_4$	–	–	106.0	108.7	111.3

Приведем на рис. 2 $Si L_{2,3}$ -спектры XANES для образцов многослойных структур типа *a*-Si/ ZrO_2 , исходных и отожженных в широком диапазоне температур. Сопоставление экспериментальных данных с энергетическим положением основных спектральных особенностей и распределением их относительной интенсивности для эталонов (рис. 1, табл. 2) позволяет заключить следующее.

Для неотожженного образца и МНС, подвергнутых температурному отжигу в диапазоне температур от 500 до 900 °С, в области элементарного

кремния (100—104 эВ) наблюдается заметная бесструктурная спектральная особенность — край в районе 100 эВ и следующая за ним «полочка» — особенность А (рис. 2). Эта особенность обусловлена наличием элементарного кремния в изученных слоях поверхности и характерна для спектра эталонного образца *a*-Si (рис. 2, нижний спектр), что полностью согласуется с технологическими данными, поскольку слои, составлявшие МНС, были аморфными, включая самый верхний нанослой. С ростом температуры отжига относительная

интенсивность данной особенности плавно уменьшается, а при максимальной температуре отжига в 1100 °С она полностью пропадает.

При более высоких значениях энергий фотонов, $h\nu > 104$ эВ данные XANES показывают тонкую структуру в распределении плотности состояний, свойственную оксидам кремния. Для неотожженного образца МНС и вплоть до температур отжига в 700 °С наблюдается присутствие субоксида кремния, о чем говорит наблюдаемая особенность В' (рис. 2). В работе [27] авторы путем *in-situ* термического распыления монооксида кремния из ячейки Кнудсена с вариацией в добавлении кислорода формировали субоксиды кремния $\text{SiO}_{1.3}$ и $\text{SiO}_{1.7}$, контролируя стехиометрию оксидов методом фотоэлектронной спектроскопии. Особенности перестройки плотности состояний изучались методом XANES [27]. На рис. 2 мы приводим для сопоставления $\text{Si L}_{2,3}$ спектр XANES субоксида $\text{SiO}_{1.7}$, наиболее близкий по своей тонкой структуре к неотожженной МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$. Очевидное отличие в стехиометрии субоксидов кремния, которые могут формироваться в случае изученных МНС и в работе [27], а также различное энергетическое разрешение синхротронного эксперимента не приводят к полному сходству рентгеноспектральных данных (рис. 2). Тем не менее, присутствие дополнительной низкоэнергетической особенности В' при $h\nu = 105$ эВ позволяет однозначно сделать вывод о присутствии субоксидов кремния SiO_x со значениями x , близкими к 2, в изученном верхнем слое МНС.

Дополнительные состояния, присущие субоксидам, заметны вплоть до температур отжига 700 °С. При этом плавное уменьшение этих состояний сопровождается и уменьшением интенсивности особенности, свойственной элементарному кремнию ($100 \text{ эВ} < h\nu < 104 \text{ эВ}$), что позволяет сделать вывод о процессах доокисления атомов Si с переходом к SiO_2 для температур выше 900 °С. При максимальной температуре отжига в 1100 °С $\text{Si L}_{2,3}$ спектр XANES исследуемого образца МНС максимально схож со спектром эталонного диоксида кремния (рис. 2, верхний спектр).

Дальнейший детальный анализ оксидной части зарегистрированных спектров позволяет отметить перераспределение относительных интенсивностей энергетических пиков в диапазоне энергий от 105 до 109 эВ с изменением температуры отжига. Если для исходного образца МНС спектральные особенности при энергиях падающих фотонов ~ 106.0 и 106.6 эВ выражены слабо, то в случае об-

разца, отожженного при 1100 °С, они ярко выражены и характеризуются высокой относительной интенсивностью, меньшей полушириной пиков. Это свидетельствует о том, что высокотемпературный отжиг приводит к образованию в верхнем слое МНС оксида кремния высокой плотности упаковки тетраэдров SiO_4 , свойственной термическим оксидам, в отличие от оксидов исходной МНС и структур с промежуточными температурами отжига.

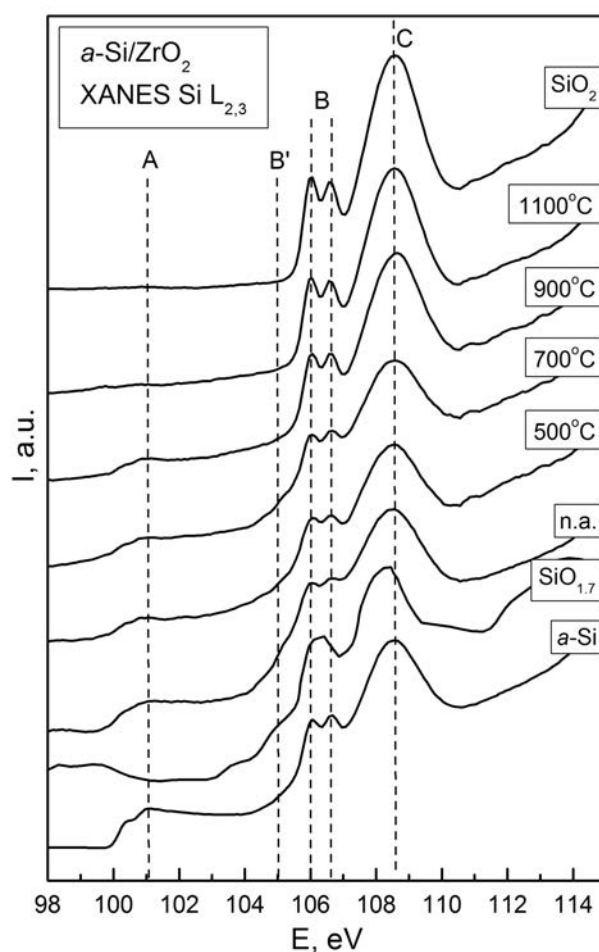


Рис. 2. $\text{Si L}_{2,3}$ спектры XANES МНС типа $a\text{-Si/ZrO}_2$, отожженных в широком диапазоне температур, вместе со спектрами эталонных образцов аморфного кремния ($a\text{-Si}$) и термической пленки оксида кремния (SiO_2) толщиной 20 нм, а также спектром $\text{SiO}_{1.7}$ [27]

Необходимо отметить, что сформированные МНС длительное время (около года) хранились в лабораторных условиях до проведения нескольких серий синхротронных экспериментов, показавших воспроизводимые результаты в течение нескольких лет. Однако даже результаты изучения тонкой структуры распределения плотности свободных электронных состояний в зоне проводимо-

сти самого верхнего нанослоя МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ показывают присутствие в нем субоксидов кремния.

Итак, для всех МНС, кроме отожженной при максимальной температуре в $1100\text{ }^\circ\text{C}$, мы наблюдаем присутствие состояний элементарного Si, не образующих однако тонкой структуры при $100\text{ }^\circ\text{eV} < h\nu < 102\text{ }^\circ\text{eV}$, свойственной упорядоченному в структурной сетке атомов кремнию. Возможно, отжиг при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к разрушению МНС, полному окислению, по крайней мере, поверхностного слоя и залечиванию оксидной составляющей образующейся структуры. Субоксиды кремния образуются в слоях МНС, вероятно, за счет присутствия остаточной атмосферы уже на этапе их формирования и последующих отжигов вплоть до температур $700\text{ }^\circ\text{C}$. Несмотря на естественное доокисление, присутствие субоксидов в составе МНС остается стабильным в течение длительного времени.

Таким образом, мы не можем констатировать формирование нанокристаллов кремния в верхнем 8 нм слое $a\text{-Si}$ МНС типа $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ даже при максимальной температуре отжига. К подобному выводу пришли и авторы [25], анализируя спектры фотолюминесценции данных объектов.

На рис. 3 представлены $\text{Si L}_{2,3}$ -спектры XANES для образцов МНС типа $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженных в тех же условиях, что и МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$. В первую очередь следует отметить слабую интенсивность спектров в области $\text{Si L}_{2,3}$ -края в целом (рис. 3). Это обусловлено тем, что в данной серии МНС самым верхним слоем является слой ZrO_2 толщиной 2 нм , а слой $a\text{-SiO}_x$ толщиной 8 нм находится под ним. Так как глубина анализа для $\text{Si L}_{2,3}$ -спектров XANES составляет $\sim 5\text{ нм}$ [18], то верхний 2 нм слой ZrO_2 будет препятствовать эффективному выходу электронов при регистрации $\text{L}_{2,3}$ краев поглощения кремния, ослабляя их интенсивность.

Возможно, ослабление верхним слоем оксида циркония не позволило зарегистрировать состояния элементарного кремния в области энергий фотонов $100\text{ }^\circ\text{eV} < h\nu < 104\text{ }^\circ\text{eV}$, по крайней мере до $900\text{ }^\circ\text{C}$. Однако при температурах отжига 900 и $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в области элементарного кремния наблюдается спектральная особенность в виде заметного «провала».

Подобный эффект наблюдался ранее при изучении влияния температурного отжига на пленки SiO_x , нанесенные на кремниевые подложки, и связывался с образованием нанокристаллов кремния в изучаемых структурах [2, 28, 29] и особенностями взаимодействия синхротронного излучения

ультрамягкого рентгеновского диапазона с наноразмерными частицами кремния в матрице оксида кремния в результате аномального упругого рассеяния [2]. В нашем случае МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ такое поведение $\text{Si L}_{2,3}$ спектра XANES в области $100\text{ }^\circ\text{eV} < h\nu < 104\text{ }^\circ\text{eV}$ может быть связано со схожими эффектами в результате образования нанокристаллов, что приводит к проявлению эффекта «обращенной интенсивности».

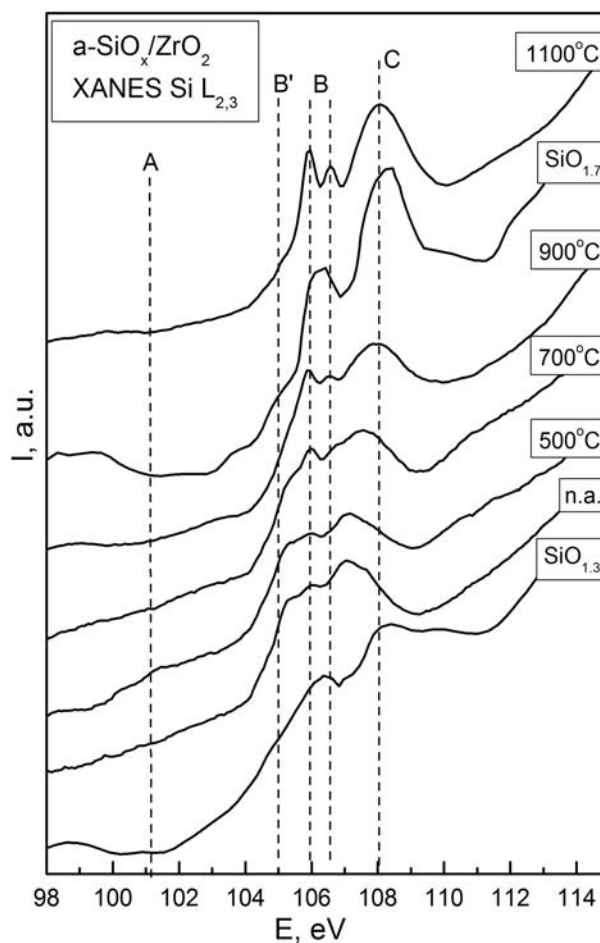


Рис. 3. $\text{Si L}_{2,3}$ спектры XANES МНС типа $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженных в широком диапазоне температур вместе со спектрами $\text{SiO}_{1,3}$ и $\text{SiO}_{1,7}$ [27]

Для неотожженного образца $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, а также образцов, отожженных при температурах при 500 и $700\text{ }^\circ\text{C}$, в области $\sim 105\text{ }^\circ\text{eV}$ наблюдается спектральная особенность B', отнесенная нами выше к образованию субоксидов SiO_x (рис. 3). Однако распределение свободных электронных состояний в зоне проводимости здесь имеет иные, отличные от $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$, особенности. Для корректной интерпретации данных на рис. 3 приведен спектр $\text{SiO}_{1,3}$ из [27], тонкая структура которого более схожа со

спектром МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, не подвергнутой отжигу и отожженных до 900°C . То есть при получении МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ стехиометрический коэффициент субоксида кремния x ближе к 1, нежели к 2. Частичное доокисление субоксида кремния для $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ может быть связано с присутствием остаточной атмосферы при напылении наноструктур как с SiO_x , так и с $a\text{-Si}$. Далее в МНС, подвергнутых модификации при 900 и 1100°C , тонкая структура распределения плотности состояний в зоне проводимости ближе к $\text{SiO}_{1,7}$ [27] для 900°C и даже несколько ближе к эталонному SiO_2 для 1100°C .

Таким образом, отжиг при высоких температурах приводит к вероятному формированию нанокристаллов кремния в приповерхностных слоях МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, а также «залечиванию» нанослоев субоксида кремния. Наличие тонкого 2 нм верхнего слоя оксида циркония предотвращает естественное доокисление кремнийсодержащих слоев МНС при длительном хранении образцов.

Наконец, для обеих серий МНС отметим, что проведенная интерпретация XANES Si $L_{2,3}$ спектров, объясняющая перестройку плотности состояний в зоне проводимости поверхностных слоев, а также сопоставление этих спектров с данными для силиката циркония (рис. 1), позволяет предположить отсутствие заметного межатомного взаимодействия несущих кремнийсодержащих и ограничивающих ZrO_2 нанослоев, по крайней мере, в поверхностных слоях образца.

ВЫВОДЫ

Синхротронным методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения показано, что в МНС типа $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ высокотемпературный отжиг может приводить к образованию нанокристаллов кремния в приповерхностных слоях МНС. Для многослойных нанопериодических структур $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ в области температур отжига $500\text{—}1100^\circ\text{C}$ формирование нанокристаллов кремния, по данным XANES исследований, в приповерхностных слоях МНС не обнаружено. Высокотемпературный отжиг этих структур приводит к частичному разрушению нанослоев и полному окислению верхнего слоя $a\text{-Si}$ с образованием диоксида кремния. Установлено наличие субоксида кремния в слоях $a\text{-Si}$ наноструктур $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$, природа которого связана с присутствием кислорода в остаточной атмосфере при напылении структур. В поверхностных слоях из-

ученных МНС предположительно не наблюдается заметного взаимодействия между кремнийсодержащими ($a\text{-Si}$ и $a\text{-SiO}_x$) и ограничивающими (ZrO_2) нанослоями.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проекты № 1606 и 757, задание № 3.1868.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Canham L. T. // *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 57, № 10, p. 1046.
2. Terekhov V. A., Tetelbaum D. I., Spirin D. E., Pankov K. N., Mikhailov A. N., Belov A. I., Ershov A. V., Turishchev S. Yu. // *J. Synchrotron Rad.*, 2014, vol. 21, № 1, pp. 209—214.
3. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Коюда Д. А., Спирин Д. Е., Паринаова Е. В., Нестеров Д. Н., Грачев Д. А., Карабанова И. А., Ершов А. В., Машин А. И., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2015, т. 49, № 3, с. 421—425.
4. Ledoux G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reynaud C. // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, № 25, pp. 4834—4836.
5. Pavesi L., Turan R. *Silicon Nanocrystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhei, 2010, 652 p.
6. Grom G. F., Lockwood D. J., McCaffrey J.P., Labbé H. J., Fauchet P. M., White Jr. B., Deiner J., Kovalev D., Koch F., Tsybeskov L. // *Nature*, 2000, vol. 407, pp. 358—361.
7. Zacharias M., Heitmann J., Scholz R., Kahler U., Schmidt M., Bläsing J. // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, № 4, p. 661.
8. Ершов А. В., Тетельбаум Д. И., Чугров И. А., Машин А. И., Михайлов А. Н., Нежданов А. В., Ершов А. А., Карабанова И. А. // *ФТП*, 2011, т. 45, № 6, с. 747.
9. Ершов А. В., Павлов Д. А., Грачев Д. А., Бобров А. И., Карабанова И. А., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И. // *ФТП*, 2014, т. 48, № 1, с. 44.
10. Ершов А. В., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И., Машин А. И., Павлов Д. А., Нежданов А. В., Бобров А. И., Грачев Д. А. // *ФТП*, 2013, т. 47, № 4, с. 460.
11. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Pankov K. N., Domashevskaya E. P., Ershov A. V., Chugrov I. A., Mashin A. I. // *Surf. Interface Anal.*, 2012, vol. 44, № 8, pp. 1182—1186.
12. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Коюда Д. А., Панков К. Н., Ершов А. В., Грачев Д. А., Машин А. И., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2013, т. 47, № 10, с. 1327.
13. Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. // *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, № 10, p. 5243.
14. Sullivan B. T., Lockwood D. J., Labbe H. J., Lu Z.-H. // *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, № 21, pp. 3149—3151.

15. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия*, Ленинград, ЛГУ, 1971, 132 с.
16. Румш М. А., Лукирский А. П., Щемелев В. Н. // *Известия АН СССР. Серия физическая*, 1961, т. 25, № 8, с. 1060.
17. Erbil A., Cargill III G.S., Frahm R., Boehme R. F. // *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, № 5, p. 2450.
18. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. // *Appl. Surf. Science*, 1996, vol. 99, № 4, pp. 303—312.
19. Gudat W., Kunz C. // *Phys. Rev. Let.*, 1972, vol. 29, № 3, p. 169.
20. Kane E. O. // *Phys. Rev.*, 1966, vol. 146, № 2, p. 558.
21. Brown F. C., Rustgi O. P. // *Phys. Rev. Let.*, 1972, vol. 28, № 8, p. 497.
22. Терехов В. А., Домашевская Э. П. // *Известия АН СССР. Серия физическая*, 1985, т. 49, № 8, с. 1531.
23. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Molodtsov S. L., Vyalik D. V. // *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.*, 2007, vol. 156—158, pp. 445—451.
24. Hansen P. L., Brydson R., McComb D.W. // *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 1992, vol. 3, № 2—3, p. 213.
25. Ершов А. В., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И., Андреев С. С., Белов А. И., Вайнер Ю. А., Ершов А. А., Карабанова И. А., Машин А. И., Михайлов А. Н. // *Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского*, 2009, т. 4, с. 45—52.
26. <http://www.sigmaaldrich.com> (дата обращения: 10.10.2016)
27. Barranco A., Yubero F., Espinós J. P., Groening P., González-Eliphe A.R. // *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, № 11, p. 113714.
28. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. // *Surf. Interface Anal.*, 2010, vol. 42, № 6—7, pp. 891—896.
29. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E. // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2011, vol. 5, № 5, p. 958.

ELECTRONIC STRUCTURE AND COMPOSITION OF THE SURFACE LAYERS OF THE MULTILAYER NANOPERIODICAL STRUCTURES $a\text{-Si/ZrO}_2$ AND $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ACCORDING TO SYNCHROTRON INVESTIGATIONS

© 2016 S. Yu. Turishchev¹, D. A. Koyuda¹, V. A. Terekhov¹, E. V. Parinova¹, D. N. Nesterov¹, D. A. Grachev², I. A. Karabanova², A. V. Ershov², A. I. Mashin², E. P. Domashevskaya¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394018 Voronezh, Russia

²Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, pr. Gagarina, 23, 603950 Nizhny Novgorod, Russia
e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Received 10.11.2016

Abstract. $a\text{-Si/ZrO}_2$ and $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ multilayer nanoperiodical structures were studied by means of surface sensitive synchrotron X-ray absorption near edge structure spectroscopy technique. The studied structures were annealed at 500—1100 °C aimed at photoluminescent Si nanoparticles formation. A noticeable modification of the electron-energy spectrum caused by changes in the phase composition of investigated $a\text{-Si/ZrO}_2$ and $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ structures surface layers was shown. $a\text{-Si/ZrO}_2$ structures are partially oxidized at the formation stage. High temperature annealing do not lead to silicon nanoparticles formation until possible destruction and full oxidation at the highest temperature of 1100 °C for $a\text{-Si/ZrO}_2$. $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ structures may contain silicon nanocrystals after annealing at 900 and 1100 °C.

Keywords: electronic structure, phase composition, synchrotron radiation, XANES, multilayer nanoperiodal structures, nanocrystals, silicon.

REFERENCES

1. Canham L. T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 57, no. 10, p. 1046. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.103561>
2. Terekhov V. A., Tetelbaum D. I., Spirin D. E., Pankov K. N., Mikhailov A. N., Belov A. I., Ershov A. V., Turishchev S. Yu. *J. Synchrotron Rad.*, 2014, vol. 21, no. 1, pp. 209—214. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600577513030026>
3. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Spirin D. E., Parinova E. V., Nesterov D. N., Grachev D. A., Karabanova I. A., Ershov A. V., Mashin A. I., Domashevskaya E. P. *FTP [Semiconductors]*, 2015, vol. 49, no. 3, pp. 409—413. DOI: [10.1134/S1063782615030227](https://doi.org/10.1134/S1063782615030227)
4. Ledoux G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reynaud C. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, no. 25, pp. 4834—4836. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1485302>
5. Pavesi L., Turan R. *Silicon Nanocrystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, 652 p.
6. Grom G. F., Lockwood D. J., McCaffrey J.P., Labbé H. J., Fauchet P. M., White Jr. B., Deiner J., Kovalev D., Koch F., Tsybeskov L. *Nature*, 2000, vol. 407, pp. 358—361. DOI: [10.1038/35030062](https://doi.org/10.1038/35030062)
7. Zacharias M., Heitmann J., Scholz R., Kahler U., Schmidt M., Bläsing J. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, no. 4, p. 661. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1433906>
8. Ershov A. V., Tetelbaum D. I., Chugrov I. A., Mashin A. I., Mikhaylov A. N., Nezhdanov A. V., Ershov A. A., Karabanova I. A. *FTP [Semiconductors]*, 2011, vol. 45, no. 6, p. 731. DOI: [10.1134/S1063782611060108](https://doi.org/10.1134/S1063782611060108)
9. Ershov A. V., Pavlov D. A., Grachev D. A., Bobrov A. I., Karabanova I. A., Chugrov I. A., Tetelbaum D. I. *FTP [Semiconductors]*, 2014, vol. 48, no. 1, p. 42. DOI: [10.1134/S1063782614010114](https://doi.org/10.1134/S1063782614010114)
10. Ershov A. V., Chugrov I. A., Tetelbaum D. I., Mashin A. I., Pavlov D. A., Nezhdanov A. V., Bobrov A. I., Grachev D. A. *FTP [Semiconductors]*, 2013, vol. 47, no. 4, p. 481. DOI: [10.1134/S1063782613040064](https://doi.org/10.1134/S1063782613040064)
11. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Pankov K. N., Domashevskaya E. P., Ershov A. V., Chugrov I. A., Mashin A. I. *Surf. Interface Anal.*, 2012, vol. 44, no. 8, pp. 1182—1186. DOI: [10.1002/sia.4868](https://doi.org/10.1002/sia.4868)
12. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Pankov K. N., Ershov A. V., Grachev D. A., Mashin A. I., Domashevskaya E. P. *FTP [Semiconductors]*, 2013, vol. 47, no. 10, p. 1316. DOI: [10.1134/S106378261310028X](https://doi.org/10.1134/S106378261310028X)
13. Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, no. 10, p. 5243. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1361065>
14. Sullivan B. T., Lockwood D. J., Labbe H. J., Lu Z.-H. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, no. 21, pp. 3149—3151. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.116811>
15. Zimkina T. M., Fomichev V. A., *Ultrasoft X-Ray Spectroscopy*. Leningrad Publ., LGU, 1971, 132 p.
16. Rumsh M. A., Lukirskii A. P., Shchemelev V. N. *Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya*, 1961, vol. 25, no. 8, p. 1060.
17. Erbil A., Cargill III G.S., Frahm R., Boehme R. F. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, no. 5, p. 2450. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.2450>
18. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. *Appl. Surf. Science*, 1996, vol. 99, no. 4, pp. 303—312. DOI: [10.1016/0169-4332\(96\)00454-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00454-0)
19. Gudat W., Kunz C. *Phys. Rev. Lett.*, 1972, vol. 29, no. 3, p. 169. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.29.169>
20. Kane E. O. *Phys. Rev.*, 1966, vol. 146, no. 2, p. 558. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.146.558>
21. Brown F. C., Rustgi O. P. *Phys. Rev. Lett.*, 1972, vol. 28, no. 8, p. 497. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.497>
22. Terekhov V. A., Domashevskaya E. P. *Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya*, 1985, vol. 49, no. 8, p. 1531.
23. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Molodtsov S. L., Vylikh D. V. *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.*, 2007, vol. 156—158, pp. 445—451. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2006.11.037>
24. Hansen P. L., Brydson R., McComb D. W. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 1992, vol. 3, no. 2—3, p. 213. DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/mmm:0199200302-3021300>
25. Ershov A. V., Chugrov I. A., Tetelbaum D. I., Andreev S. S., Belov A. I., Vainer Yu. A., Ershov A. A., Karabanova I. A., Mashin A. I., Mikhailov A. N. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo*, 2009, vol. 4, pp. 45—52.
26. <http://www.sigmadrich.com> (accessed 10 October 2016)
27. Barranco A., Yubero F., Espinós J. P., Groening P., González-Elipé A.R. *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, no. 11, p. 113714. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1927278>
28. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. *Surface and Interface Analysis*, 2010, vol. 42, no. 6—7, pp. 891—896. DOI: [10.1002/sia.3338](https://doi.org/10.1002/sia.3338)
29. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2011, vol. 5, no. 5, p. 958. DOI: [doi:10.1134/S102745101110020X](https://doi.org/10.1134/S102745101110020X)

Турищев Сергей Юрьевич — д. ф.-м. н., доцент, с. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Кюода Дмитрий Анатольевич — м. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Терехов Владимир Андреевич — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Паринова Елена Владимировна — м. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

Нестеров Дмитрий Николаевич — м. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: nesterov@phys.vsu.ru

Грачев Денис Александрович — аспирант, инженер, кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, тел.: +7 (831) 4623306, e-mail: grachov@phys.unn.ru

Карбанова Ирина Алексеевна — вед. электроник, кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, тел.: +7 (831) 4623306, e-mail: karabanova@phys.unn.ru

Ершов Алексей Валентинович — к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, тел.: +7 (831) 4623306, e-mail: ershov@phys.unn.ru

Машин Александр Иванович — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, тел.: +7 (831) 4621712, e-mail: mashin@phys.unn.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, главный научный сотрудник, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Turishchev Sergey Yu. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Senior Researcher of the Solid State Physics and Nanostructure Department, Voronezh State University; ph. +7 (473) 2208363, tsu@phys.vsu.ru

Koyuda Dmitry A. — Researcher of the Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Terekhov Vladimir A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Parinova Elena V. — Researcher of the Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

Nesterov Dmitrii N. — Researcher of the Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: nesterov@phys.vsu.ru

Grachov Denis A. — postgraduate student, Engineer, Department of Physics of Semiconductors and Optoelectronics, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; ph.: +7 (831) 4623306, e-mail: grachov@phys.unn.ru

Karabanova Irina A. — Leading Electronic, Department of Physics of Semiconductors and Optoelectronics, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: +7 (831) 4623306, e-mail: karabanova@phys.unn.ru

Ershov Alexey V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Physics of Semiconductors and Optoelectronics, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; ph.: +7 (831) 4623306, e-mail: ershov@phys.unn.ru

Mashin Alexander I. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Department of Physics of Semiconductors and Optoelectronics, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; ph.: +7 (831) 4621712, e-mail: mashin@phys.unn.ru

Domashevskaya Evelina P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Chief Researcher, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru